

# BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-099089

(43)Date of publication of application : 05.04.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
G07C 69/96  
G03F 7/004  
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-292673

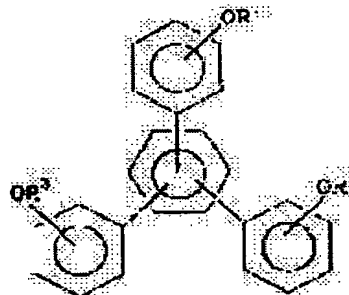
(71)Applicant : SHIROTA YASUHIKO  
JSR CORP

(22)Date of filing : 26.09.2000

(72)Inventor : SHIROTA YASUHIKO  
KAGEYAMA HIROSHI  
KADOTA TOSHIKI  
KAI TOSHIYUKI**(54) RADIATION SENSITIVE COMPOSITION****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a radiation sensitive composition effectively responding to electronic beams and excellent in roughness, etching resistance, and sensitivity and capable of forming a minute pattern highly accurately and stably.

**SOLUTION:** This radiation sensitive composition contains the following (A) and (B): (A) a compound represented by formula (1). (Wherein, R1, R2 and R3 each independently represent hydrogen atom or a t-butoxycarbonyl group. At least one of R1, R2 and R3 is hydrogen atom and at least one of R1, R2 and R3 is a t-butoxycarbonyl group). (B) a compound generating an acid by irradiation with radioactive rays.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-99089

(P2002-99089A)

(43) 公開日 平成14年4月5日 (2002.4.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

G 0 3 F 7/039

6 0 1

G 0 3 F 7/039

6 0 1

2 H 0 2 5

C 0 7 C 69/96

C 0 7 C 69/96

Z

4 H 0 0 6

G 0 3 F 7/004

5 3 1

G 0 3 F 7/004

5 3 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願2000-292673 (P2000-292673)

(22) 出願日

平成12年9月26日 (2000.9.26)

(71) 出願人 592212283

城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3丁目5番7号

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3丁目5番7号

(72) 発明者 景山 弘

大阪府箕面市栗生新家2丁目1番92号 エ  
スベランサ箕面305号室

(74) 代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

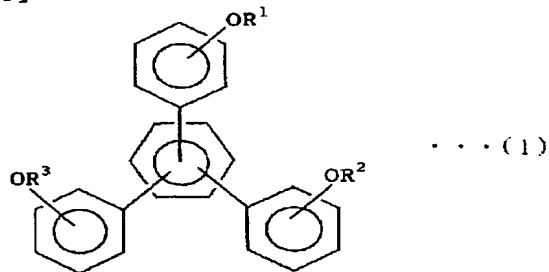
(54) 【発明の名称】 感放射線性組成物

(57) 【要約】

【課題】 電子線に有効に感応し、ラフネス、エッチング耐性、感度に優れ、微細パターンを高精度に且つ安定して形成することができる感放射線性組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 下記式 (1)

【化1】



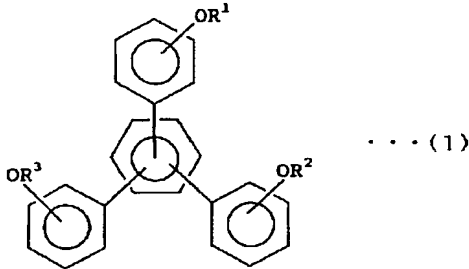
(式中、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、水素原子または $\alpha$ -ブトキシカルボニル基である。但し、R¹、R²およびR³のうち少なくとも1つは水素原子であり且つ少なくとも1つは $\alpha$ -ブトキシカルボニル基であ

るものとする。) で表わされる化合物および (B) 放射線性照射により酸を発生する化合物を含有する感放射線性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記式(1)

【化1】



(式中、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、水素原子または $\alpha$ -ブトキシカルボニル基である。但しR¹、R²およびR³のうち少なくとも1つは水素原子でありかつ少なくとも1つは $\alpha$ -ブトキシカルボニル基であるものとする。)で表される化合物、および(B)放射線照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする感放射線性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工に好適な感放射線性組成物に関する。さらに詳しくは、特に電子線照射による微細パターン形成に好適な感放射線性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィにおけるデザインルールの微細化が急速に進行しており、微細加工を安定して行なうことができるリソグラフィプロセスの開発が強く推し進められている。

【0003】しかしながら、従来のKrF、ArFエキシマレーザーを用いる方法では、100nm以下の微細パターンを高精度に形成することが困難であり、そのため電子線を使用する方法が提案されている。

【0004】このような超微細加工に使用される電子線レジスト材料として

(1) PMMA (ポリメチルメタクリレート) 等のメタクリル系主鎖切断型ポジレジスト、(2) クロロメチル基、エポキシ基を有する架橋型ネガレジスト、(3) 酸解離性官能基で部分的に保護されたポリヒドロキシスチレン系樹脂 (KrFエキシマ用樹脂) およびノボラック (i線用樹脂) と酸発生剤を有する化学増幅型ポジレジスト、(4) カリックスアレーン、フラレーン等の薄膜形成能を有する (アモルファス性) 有機低分子含有ポジおよびネガ型レジストが挙げられる。

【0005】(1) のポジ型レジストは解像度には優れるが、エッチング耐性、感度に問題があり実用化は困難である。解像度と感度のバランスに優れるポリ $\alpha$ -ブチ

ル $\alpha$ -クロロメチルスチレン (特開2000-147777号公報)、樹脂末端に電子線により切断され易い原子 (N、O、S) を導入した特許出願 (特開平11-29612号公報) がされており、感度の改良は認められるが感度、エッチング耐性共実用レベルには至っていない。(2) のネガレジストは感度が低いことに加え、電子線照射により分子量が増加するので、現像液での膨潤が大きく微細工程への適用は難しい。

【0006】(3) の化学増幅型ポジレジストは感度は高いが、樹脂を用いているため、微細なパターン形成時には膜面荒れ (以下ラフネスと記す) が問題となる。

(4) のレジストについて、特開平11-322656号公報、特開平11-72916号公報および特開平9-236919号公報には、カリックスアレーンを用いたレジストが開示されている。このレジストおよびはエッチング耐性に優れるが、構造的に分子間の相互作用が非常に強く、現像液に対する溶解性が悪いため満足なパターンが得られていない。特開平7-134413号公報、特開平9-211862号公報、特開平10-282649号公報、特開平11-143074号公報および特開平11-258796号公報には、フラレーンを用いたレジストが開示されている。このレジストはエッチング耐性は良いが、塗布性および感度が実用レベルには至っていない。

【0007】また、カリックスアレーン、フラレーン以外の薄膜形成能を有する有機低分子として、1,3,5-トリス[4-(2- $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]ベンゼン (J. Photo Sci and Tech VOL12 No2 375-376 (1999)) の化学増幅型レジストが提案されているが、塗布性、基板との接着性、解像度、感度に問題があり実用レベルには達していない。

【0008】

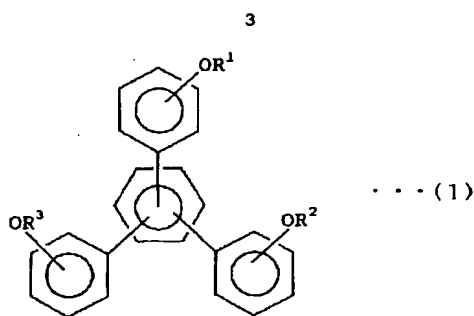
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は微細加工に好適な感放射線性組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、ラフネス、エッチング耐性、感度に優れ、微細パターンを高精度にかつ安定して形成することができる感放射線性組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、電子線に有効に感応する電子線用として好適な化学増幅型ポジ型レジストとしての感放射線性組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、(A) 下記式(1)

【0010】

【化2】



【0011】(式中、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、水素原子または $\pi$ -ブトキシカルボニル基である。但し、R¹、R²およびR³のうち少なくとも1つは水素原子でありかつ少なくとも1つは $\pi$ -ブトキシカルボニル基であるものとする。)で表される化合物(以下、「特定化合物」ともいう)および(B)放射線照射により酸を発生する化合物(以下、「酸発生剤」ともいう)を含有することを特徴とする感放射線性組成物により達成される。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

#### (A) 特定化合物

本発明において使用される特定化合物は、酸解離性保護基である $\pi$ -ブトキシカルボニル基と酸解離性保護基で保護されていない遊離の水酸基を少なくとも1つずつ有する化合物である。残りの1つの基は、水酸基であっても $\pi$ -ブトキシカルボニル基であってもよい。また、本発明の感放射線性組成物には、上記式(1)においてR¹、R²およびR³が全て水素原子である化合物に相当する化合物および/または上記式(1)において、R¹、R²およびR³が全て $\pi$ -ブトキシカルボニル基である化合物に相当する化合物(以下、これらの化合物を「他の化合物」ともいう)が含まれていてもよい。本発明の感放射線性組成物においては、特定化合物のR¹、R²およびR³ならびに前記他の化合物のR¹、R²およびR³に相当する基全体における特定化合物の $\pi$ -ブトキシカルボニル基の割合が、好ましくは、1~99モル%であり、より好ましくは5~85モル%であり、特に好ましくは10~75モル%である。1モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する場合があります、99モル%を越えると、レジストとしての感度、解像度、基板に対する

#### (B) 酸発生剤

本発明において使用される(B)酸発生剤は、放射線により直接的または間接的(電子線照射によりイオン化された物質より発生する電子が関与する反応等)に酸を発生する化合物からなる。

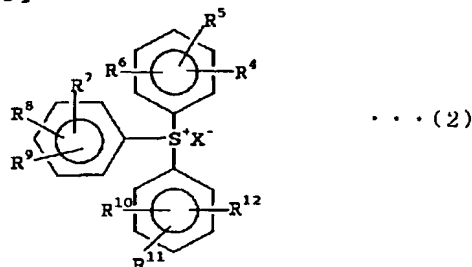
【0013】このような酸発生剤としては特に限定はないが、例えば、①オニウム塩化合物、②スルホンイミド化合物、③ジスルホン化合物、④オキシムスルホネート化合物等を挙げることができる。これらの(B)酸発

生剤の例を以下に示す。

①オニウム塩化合物としては、例えば、下記式(2)、(3)

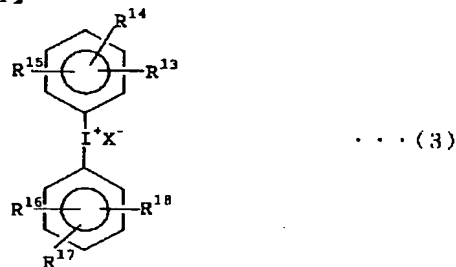
【0014】

【化3】



【0015】

【化4】



【0016】(式(2)、(3)において、R⁴~R¹⁸は、同一又は異なり、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基またはハロゲン原子を示す。Xは、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基またはハロゲン置換アリール基を示す)で表される化合物を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、

a. スルホニウム塩として下記の化合物を挙げることができる。

【0017】トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、ジフェニルー4-メチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルー4- $\pi$ -ブチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルー2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルー4- $\pi$ -ブトキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルー4- $\pi$ -ブトキシフェニルスルホニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、ジフェニルー4-ヒドロキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-フルオロフェニル)-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムトリフルオロメ

20

40

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{V} - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{N} - \text{O} - \text{S}(=\text{O})_2 - \text{R}^{19} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

【0022】かかるスルホンイミド化合物の具体例として、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボ

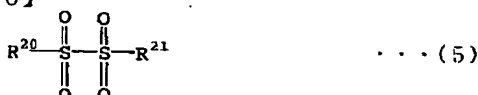
キシイミド、N-（2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ピシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ピシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）ピシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ）ピシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ）ピシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミドおよびN-（パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ）ナフチルイミド等を挙げることができる。

③ジスルホン化合物としては下記の化合物を挙げることができる。

【0023】下記式（5）

【0024】

【化6】



【0025】（式（5）において、R<sup>20</sup> および R<sup>21</sup> は同一でも異なってもよく、置換されていてもよい直鎖、分岐または環状アルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を示す）で表わされる化合物。

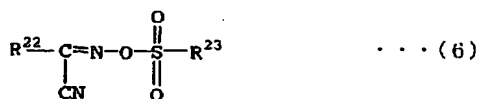
【0026】かかるジスルホン化合物の具体例としては、ジフェニルジスルホン、ジ（4-メチルフェニル）ジスルホン、ジナフチルジスルホン、ジ（4-テブチルフェニル）ジスルホン、ジ（4-ヒドロキシフェニル）ジスルホン、ジ（3-ヒドロキシナフチル）ジスルホン、ジ（4-フルオロフェニル）ジスルホン、ジ（2-フルオロフェニル）ジスルホン、ジ（4-トリフルオロメチルフェニル）ジスルホン等を挙げることができる。

④オキシムスルホネート化合物としては下記の化合物を挙げることができる。

【0027】下記式（6）

【0028】

【化7】



【0029】（式（6）において、R<sup>22</sup> および R<sup>23</sup> は置換されていてもよい直鎖、分岐または環状アルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を示す）で表わされる化合物。

【0030】かかるオキシムスルホネート化合物の具体例としては、α-（メチルスルフォニルオキシイミノ）-フェニルアセトニトリル、α-（メチルスルフォニルオキシイミノ）-4-メトキシフェニルアセトニトリル、α-（トリフルオロメチルスルフォニルオキシイミノ）-フェニルアセトニトリル、α-（トリフルオロメチルスルフォニルオキシイミノ）-4-メトキシフェニルアセトニトリル、α-（エチルスルフォニルオキシイミノ）-4-メトキシフェニルアセトニトリル、α-（プロピルスルフォニルオキシイミノ）-4-メチルフェニルアセトニトリル、α-（メチルスルフォニルオキシイミノ）-4-プロモフェニルアセトニトリル等を挙げることができる。

【0031】また、本発明における前記（B）酸発生剤は、単独または2種以上を一緒に使用することができる。本発明において、酸発生剤の使用量は、（A）特定化合物100重量部当たり、好ましくは、0.1～30重量部、より好ましくは0.5～20重量部、さらに好ましくは1～15重量部である。

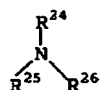
【0032】0.1重量部未満では、感度、解像度が低下する傾向があり、一方30重量部を超えるとレジストとしてのパターン断面形状が低下する傾向がある。酸拡散制御剤本発明においては、放射線照射により酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御して、未露光領域での好ましくない化学反応を制御する作用等を有する酸拡散制御剤を、さらに配合することがより好ましい。この様な酸拡散制御剤を使用することにより、レジスト組成物の貯蔵安定性が向上し、また解像性が向上するとともに、電子線照射前の引き置き時間

（PCD）、電子線照射後の引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。このような酸拡散制御剤としては、窒素原子含有塩基性化合物あるいは塩基性スルホニウム化合物、塩基性ヨードニウム化合物の如き電子線放射分解性塩基性化合物が挙げられる。

【0033】このような窒素原子含有塩基性化合物としては、例えば、下記式（7）

【0034】

【化8】



... (7)

【0035】(式(7))において、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$  および  $R^{26}$  は相互に独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、該アルキル基、アリール基およびアラルキル基はヒドロキシ基等の官能基で置換されていてもよい。)で表される化合物(以下、「含窒素化合物(I)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(II)」という。)、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体(以下、「含窒素化合物(III)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0036】含窒素化合物(I)としては、例えば、トリエチルアミン、トリ- $n$ -プロピルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、トリ- $n$ -ペンチルアミン、トリ- $n$ -ヘキシルアミン、トリ- $n$ -ヘプチルアミン、トリ- $n$ -オクチルアミン、トリ- $n$ -ノニルアミン、トリ- $n$ -デシルアミン、トリエタノールアミン、ジメチル- $n$ -ドデシルアミンおよびジシクロヘキシルメチルアミンの如きトリアルキルアミン類；アニリン、 $N$ -メチルアニリン、 $N,N$ -ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミンおよび1-ナフチルアミンの如き芳香族アミン類等を挙げることができる。

【0037】含窒素化合物(II)としては、例えば、エチレンジアミン、 $N,N,N,N$ -テトラメチルエチレンジアミン、 $N,N,N,N$ -テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4-ジアミノジフェニルメタン、4,4-ジアミノジフェニルエーテル、4,4-ジアミノベンゾフェノン、4,4-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼンおよび1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。

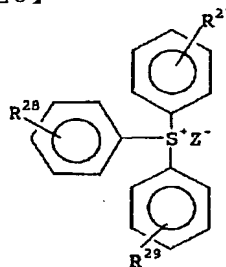
【0038】含窒素化合物(III)としては、例えば、ポリエチレンジイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、 $N$ -メチルホルムアミド、 $N,N$ -ジメチルホルムアミド、アセトアミド、 $N$ -メチルアセトアミド、 $N,N$ -ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベ

ンズアミド、ピロリドンおよび $N$ -メチルピロリドン等を挙げることができる。ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ- $n$ -ブチルチオウレア等を挙げることができる。

【0039】含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾールの如きイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、2,2,2-トリピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジンの如きピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。放射分解性塩基化合物としては、下記式(8)、(9)で表される化合物が挙げられる。

【0040】

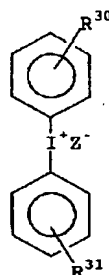
【化9】



... (8)

【0041】

【化10】



... (9)

【0042】式(8)において、 $R^{27} \sim R^{29}$  は同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基またはハロゲン原子を示す。式(9)において $R^{30} \sim R^{31}$  は同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。 $Z^-$  は水酸基、サリチレートまたは $RCOO^-$  ( $R$



=C<sup>1</sup>~C<sup>10</sup> アルキル、アリールまたはアルキルアリール)を示す。

【0043】具体的には、トリフェニルスルホニウムハイドロオキシド、トリフェニルスルホニウムサリチレート、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムサリチレート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムサリチレート、4-*t*-ブチルフェニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムサリチレートなどを挙げることができる。酸拡散制御剤は、単独または2種以上を一緒に使用することができる。

【0044】本発明における酸拡散制御剤の配合量は、(A)特定化合物100重量部当たり、好ましくは、0.001~10重量部、より好ましくは0.005~5重量部、さらに好ましくは0.01~3重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、解像度の低下、パターン形状、寸法忠実度等が劣化する傾向があり、さらに、電子線照射から照射後の焼成(以下、「照射後ベーク」という。)までの引き置き時間(Post Exposure Time Delay)が長くなると、パターン上層部においてパターン形状が劣化する傾向がある。一方塩基性化合物の配合量が10重量部を超えると、レジストとしての感度、未露光部の現像性等が低下する傾向がある。

#### 添加剤

さらに、本発明の感放射線性組成物には、溶解制御剤、溶解促進剤、増感剤、界面活性剤等の各種添加剤を配合することができる。溶解制御剤は、(A)特定化合物のアルカリ等現像液に対する溶解性が高すぎる場合に、その溶解性を制御して現像時の該低分子化合物の溶解速度を適度に減少させる作用を有する成分である。このような溶解制御剤としては、レジスト被膜の焼成、放射線照射、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。

【0045】溶解制御剤としては、例えば、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、アセナフテンの如き芳香族炭化水素類；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニルナフチルケトンの如きケトン類；メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、ジナフチルスルホンの如きスルホン類等を挙げることができる。これらの溶解制御剤は、単独または2種以上を一緒に使用することができる。溶解制御剤の配合量は、使用される(A)特定化合物の種類に応じて適宜調節されるが、(A)特定化合物100重量部当たり、好ましくは、30重量部以下、より好ましくは10重量部以下である。

【0046】また、溶解促進剤は、(A)特定化合物のアルカリ等現像液に対する溶解性が低すぎる場合に、その溶解性を高めて、現像時の該低分子化合物の溶解速度を適度に増大させる作用を有する成分である。このような溶解促進剤としては、レジスト被膜の焼成、電子線照

射、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。前記溶解促進剤としては、例えば、ベンゼン環数が2~6個程度の低分子量のフェノール性化合物を挙げることができる。具体的には、例えば、ビスフェノール類、トリス(ヒドロキシフェニル)メタン等を挙げることができる。これらの溶解促進剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0047】溶解促進剤の配合量は、使用される(A)特定化合物の種類に応じて適宜調節されるが、(A)特定化合物100重量部当たり、好ましくは、30重量部以下、より好ましくは10重量部以下である。増感剤は、照射された放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、レジストの見掛けの感度を向上させる成分である。このような増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン類、ピアセチル類、ピレン類、フェノチアジン類、フルオレン類等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独または2種以上を一緒に使用することができる。

【0048】増感剤の配合量は、(A)特定化合物100重量部当たり、好ましくは、30重量部以下、より好ましくは10重量部以下である。界面活性剤は、本発明の感放射線性組成物の塗布性やストリーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を有する成分である。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができる。これらのうち、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレン高級脂肪酸ジエステル類等の他、以下商品名で、エフトップ(トーケムプロダクツ社製)、メガファック(大日本インキ化学工業社製)、フロラード(住友スリーエム社製)、アサヒガード、サーフロン(以上、旭硝子社製)、ペポール(東邦化学工業社製)、KP(信越化学工業社製)、ポリフロー(共栄社油脂化学工業社製)等の各シリーズを挙げることができる。

【0049】界面活性剤の配合量は、(A)特定化合物100重量部当たり、界面活性剤の有効成分として、好ましくは、2重量部以下である。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

#### 溶剤

本発明の感放射線性組成物は、その使用に際して、固形分濃度が、好ましくは、1~20重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルタでろ過することによって、レジスト溶液として調製

される。前記感放射線性組成物に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートの如きエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルの如きエチレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートの如きプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルの如きプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；乳酸メチル、乳酸エチルの如き乳酸エステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルの如き脂肪族カルボン酸エステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルの如き他のエステル類；トルエン、キシレンの如き芳香族炭化水素類；2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノンの如きケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンの如き環状エーテル類を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を一緒に使用することができる。

#### レジストパターン形成

本発明の感放射線性組成物からレジストパターンを形成する際には、前記感放射線性組成物の溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、放射線、好ましくは電子線により描画する。

【0050】また、描画条件等は、感放射線性組成物の配合組成等に応じて適宜選定される。本発明においては、放射線描画における高精度の微細パターンを安定して形成するために、描画後ベークを行うことが好ましい。その加熱条件は、感放射線性組成物の配合組成等により変わるが、好ましくは、40～200℃、より好ましくは50～150℃である。

【0051】次いで、描画されたレジスト被膜をアルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。前記アルカリ現像液としては、例えば、モノ-、ジ-あるいはトリ-アルキルアミン類、モノ-、ジ-あるいはトリ-アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を、好ましくは、1～10重量%、より好ましくは1～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。

【0052】また、前記アルカリ現像液には、メタノー

ル、エタノール、イソプロピルアルコールの如きアルコール類や界面活性剤を適量添加することもできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を用いた場合は、一般に、現像後、水で洗浄する。

#### 【0053】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

#### (A) 特定化合物の合成

【0054】合成例1 ( $R^1 = t$ -ブトキシカルボニル基、 $R^2 = R^3 =$ 水素原子)

1,3,5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン(アルドリッチ製)3gの酢酸ブチル20重量%溶液にジ- $t$ -ブチル-ジ-カボネート1.62g、トリエチルアミン0.82gをゆっくり滴下し、60℃で7時間攪拌した。反応液を多量の水に加え再沈精製を繰り返した。最後に減圧乾燥を行い、ヒドロキシ基が27% $t$ -ブトキシカルボニル化された特定化合物(A-1)3.7gを得た。

【0055】合成例2 ( $R^1 = R^2 = t$ -ブトキシカルボニル基、 $R^3 =$ 水素原子)

1,3,5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン(アルドリッチ製)3gの酢酸ブチル20重量%溶液に、ジ- $t$ -ブチル-ジ-カボネート2.8g、トリエチルアミン1.43gをゆっくり滴下し、60℃で7時間攪拌した。反応液を多量の水に加え再沈精製を繰り返した。最後に減圧乾燥を行い、ヒドロキシ基が48% $t$ -ブトキシカルボニル化された化合物(A-2)4.1gを得た。

【0056】比較合成例1 ( $R^1 = R^2 = R^3 = t$ -ブトキシカルボニル基、)

1,3,5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン(アルドリッチ製)3gの酢酸ブチル20重量%溶液に、ジ- $t$ -ブチル-ジ-カボネート6.00g、トリエチルアミン3.06gをゆっくり滴下し、60℃で7時間攪拌した。反応液を多量の水に加え再沈精製を繰り返した。最後に減圧乾燥を行い、ヒドロキシ基が100% $t$ -ブトキシカルボニル化された化合物(A-4)5.4gを得た。

【0057】比較合成例2 ( $t$ -ブチルオキシカルボニル基30%部分保護ポリヒドロキシスチレン)

ポリヒドロキシスチレン(VP8000日本曹達(株)製(Mw9000 Mw/Mn=1.1)10gの酢酸ブチル20重量%溶液に、ジ- $t$ -ブチル-ジ-カボネート5.50g、トリエチルアミン2.80gをゆっくり滴下し、60℃で7時間攪拌した。反応液を多量の水に加え再沈精製を繰り返した。最後に減圧乾燥を行い、ヒドロキシ基が30% $t$ -ブチルオキシカルボニル化されたポリヒドロキシスチレン(A-5)を12.0gを得た。

【0058】実施例1～5および比較例1～4

表1(但し、部は重量に基づく)に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径 $0.2\mu\text{m}$ のテフロン(登録商標)製メンブランフィルターでろ過し異物を除去して、感放射線性組成物を調製した。得られた各感放射線性組成物を、直径6インチのシリコンウエハー上に回転塗布したのち、 $50\sim 100^\circ\text{C}$ で焼成して、膜厚 $0.3\mu\text{m}$ のレジスト被膜を形成し、該レジスト被膜に、簡易型の電子線直描装置( $50\text{keV}$ 、電流密度 $4.5\text{アンペア}$ )を用いて電子線を露光した。露光後、 $50\sim 100^\circ\text{C}$ で1分間ベーク(PEB)を行ったのち、 $2.38$ 重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、パドル法により、 $23^\circ\text{C}$ で60秒間現像を行ったのち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。得られた各レジストパターンの評価結果を、表2に示す。

【0059】実施例および比較例中の各測定および評価は、下記の方法により実施した。

#### 感度

設計寸法 $0.15\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量により感度を評価した。

#### 解像度

最適露光量で露光したときに解像される最小のレジストパターンの寸法を測定して、解像度とした。

#### 膜面荒れ

設計寸法 $0.15\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン(1L1S)について、走査型電子顕微鏡によりラ

インパターンの断面寸法を測定し、最小寸法を $L_{in}$ 、最大寸法を $L_{out}$ とし、 $(L_{out}-L_{in})$ を $L_d$ として、 $L_d$ の値により、下記基準で評価した。

$L_d$ が $0.01\mu\text{m}$ 未満：良好

$L_d$ が $0.01\mu\text{m}$ 以上：不良

実施例および比較例で用いた各成分は以下の通りである。

#### 【0060】(A)化合物

A-3：1,3,5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン( $R^1=R^2=R^3$ =水素原子)

#### (B)酸発生剤

B-1：トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

B-2：ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート

B-3：N- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド

#### 酸拡散制御剤

C-1：トリオクチルアミン

C-2：2,2,2-トリピリジン

#### 溶剤

D-1：乳酸エチル

D-2：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

D-3：テトラヒドロフラン

#### 【0061】

#### 【表1】

	(A)化合物 (部)	(B)酸発生剤 (部)	酸拡散制御剤 (部)	溶剤 (部)	描画前ベーク(PB)		描画後ベーク(PEB)	
					温度( $^\circ\text{C}$ )	時間(sec)	温度( $^\circ\text{C}$ )	時間(sec)
実施例 1	A-1(100)	B-1(3)	C-1(0.09)	D-1(1000)/D-2(400)	90	60	90	60
2	A-1(100)	B-2(3)	C-1(0.09)	D-1(1000)/D-2(400)	90	60	90	60
3	A-1(100)	B-3(3)	C-2(0.03)	D-1(1000)/D-2(400)	90	60	90	60
4	A-2(100)	B-1(3)	C-1(0.09)	D-1(1000)/D-2(400)	90	60	90	60
5	A-2(100)	B-2(3)	C-1(0.09)	D-1(1000)/D-2(400)	90	60	90	60
比較例 1	A-3(100)	B-1(3)	C-1(0.09)	D-1(1000)/D-2(400)	90	60	90	60
2	A-4(100)	B-1(3)	C-1(0.09)	D-1(1000)/D-2(400)	90	60	90	60
3	A-4(100)	B-1(3)	C-1(0.09)	D-3(1400)	60	60	60	60
4	A-5(100)	B-1(3)	C-1(0.09)	D-1(1000)/D-2(400)	90	60	90	60

#### 【0062】

#### 【表2】

	感度 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	膜面荒れ
実施例 1	11	0.13	良好
2	9	0.13	良好
3	10	0.13	良好
4	13	0.12	良好
5	11	0.12	良好
比較例 1	パターン出来ず		
2	パターン出来ず		
3	15	0.15	良好
4	18	0.15	不良

#### 【0063】

【発明の効果】本発明の感放射線性組成物は、感度、解像度に優れ、かつ膜面荒れも小さく、ライン・アンド・スペースパターン、孤立パターンの双方について、微細パターンを高精度にかつ安定して形成することができる。本発明の感放射線性組成物は、化学増幅型ポジ型レジストとして、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 門田 敏明

大阪府吹田市千里山東3丁目5番19号 ユ  
ニワエクスセル410号

(72)発明者 甲斐 敏之

三重県四日市市森力山町1-4-303

Fターム(参考) 2H025 AA03 AC04 AC08 AD03 BE00

BE07 BF29 BG00 CB45 FA17

4H006 AA03 AB92 BJ50